

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 août 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/064794 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/13**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050015

(22) Date de dépôt international :  
14 janvier 2004 (14.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03 00409 15 janvier 2003 (15.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **EU-  
GENE PERMA FRANCE [FR/FR]**; 6 Rue d'Athènes,  
F-75009 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
**DUCHERON, Gérard [FR/FR]**; 23 Rue Pierre Curie,  
F-94360 BRIE SUR MARNE (FR). **JAUFFRET, Hélène  
[FR/FR]**; 47 Rue de la Comète, F-92600 ASNIERES SUR  
SEINE (FR).

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; Cabinet  
HARLE et PHELIP, 7 rue de Madrid, F-75008 PARIS  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasion  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR PERMANENT DYEING OF KERATINOUS FIBERS

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA COLORATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a composition for permanent dyeing of keratinous fibers, comprising at least on dye pre-  
cursor, at least one alkaline agent and at least one oxidizing compound, and further comprising a protein hydrolysate, a quaternized  
dimethylallyl ammonium and acrylic acid copolymer, a N- methyl triethanolamine methylsulphate dialkyl ester, and a dialkyl car-  
bonate.

(57) Abrégé : Composition pour la coloration permanente de fibres kératiniques, comprenant au moins un précurseur de colorants,  
au moins un agent alcalin et au moins un composé oxydant, et comprenant en outre un hydrolysate de protéine, un copolymère qua-  
ternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique, un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate, et un di-alkyl  
carbonate.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/064794 A1

Composition pour la coloration permanente de fibres kératiniques

La présente invention a pour objet une composition cosmétique pour la coloration permanente de fibres kératiniques, et en particulier des fibres capillaires.

5        Cette composition a pour propriété d'atténuer les effets délétères du procédé chimique mis en jeu lors de la coloration permanente des fibres capillaires, et de préserver, lors de la coloration, les propriétés naturelles du cheveu.

10       Les seuls procédés de coloration capillaire capables de couvrir parfaitement et durablement les cheveux sont les procédés de coloration par oxydation qui aboutissent à des colorations dites permanentes.

     Ces procédés mettent en jeu l'action combinée d'un agent oxydant, en général le peroxyde d'hydrogène, et d'une base alcaline, préférentiellement l'ammoniaque. Cette combinaison a pour effet  
15 d'induire simultanément, la décoloration de la pigmentation naturelle ou artificielle des cheveux, et l'oxydation des précurseurs de colorants, avec pour résultat la création d'une nouvelle nuance colorée.

     La base alcaline, préférentiellement l'ammoniaque, facilite la dissolution des colorants et, par alcalinisation du milieu, favorise l'action  
20 décolorante du peroxyde d'hydrogène en participant à la libération de l'oxygène actif.

     L'ammoniaque agit aussi sur le gonflement de la fibre en provoquant l'ouverture des écailles. Elle facilite ainsi la pénétration des précurseurs de colorants et assure une répartition homogène des  
25 pigments jusqu'au cœur de la fibre.

     L'agent oxydant, en général le peroxyde d'hydrogène, a deux fonctions : décolorer les pigments en place afin d'éviter les variations de teinture résultant de la couleur initiale du cheveu, et déclencher le processus oxydatif des précurseurs de colorants. Dans une première  
30 étape, ces précurseurs se transforment en intermédiaires très réactifs qui se couplent entre eux pour former, dans une deuxième étape de condensation oxydative, des copolymères colorés pouvant se fixer solidement dans la fibre kératinique.

     Cette technique de coloration permanente donne d'excellents  
35 résultats, tant en ce qui concerne la couverture des cheveux blancs

(proche de 100%), la variété des nuances offertes et la tenue relative de la couleur dans le temps.

Elle présente néanmoins plusieurs inconvénients, dont celui de provoquer rapidement des dégradations physico-chimiques importantes sur la fibre.

Du fait de la croissance régulière des fibres dans leur teinte naturelle d'origine qui provoque une démarcation inesthétique avec les longueurs colorées artificiellement, et de l'élimination progressive de la coloration, des applications régulières de teinture sont nécessaires.

Soumise aux conditions alcaline-oxydantes extrêmes mises en jeu lors du processus, la fibre, chimiquement et physiquement altérée dans son intégrité, perd progressivement ses propriétés naturelles. Inéluctablement au fil des colorations, les cheveux deviennent secs et rêches au toucher et perdent leur souplesse et leur brillance naturelles. La résistance de la couleur à l'élimination diminue. De ce fait, les produits de coloration semblent manquer de performance.

La demanderesse a découvert que l'addition d'un complexe quaternaire spécifique aux bases colorantes communément utilisées permettait de colorer durablement et efficacement les cheveux (tenue de la couleur renforcée), tout en préservant leurs propriétés mécaniques naturelles (résistance et souplesse) et en améliorant leurs propriétés cosmétiques (douceur et brillance).

La présente invention a donc pour objet une composition pour la coloration permanente des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux, comprenant au moins un composé oxydant, au moins un précurseur de colorants et au moins un agent alcalin, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- un hydrolysate de protéine,
- un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate, et
- un di-alkyl carbonate.

De manière avantageuse, l'hydrolysate de protéine, le copolymère quaternisé, le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate et

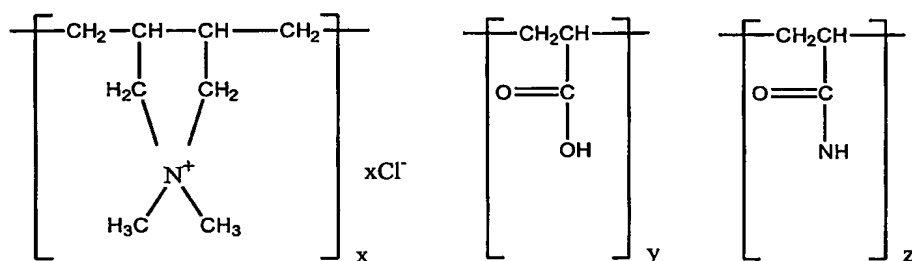
le di-alkyl carbonate forment un complexe associatif quaternaire au sein de la composition.

De préférence, l'hydrolysate de protéine est un hydrolysate de sérine, une protéine de la soie.

5 L'hydrolysate de sérine est un mélange, concentré et purifié, de peptides de taille moléculaire inférieure ou égale à 20 kDa. Il est caractérisé par une forte teneur en sérine et en acide aspartique. Idéalement, il peut être constitué de 18 acides aminés, dont la plupart présentent des groupements latéraux fortement polaires tels que des  
10 groupes hydroxyle, carboxyle et aminés.

L'hydrolysate de protéine représente de préférence de 0,1 à 10%, mieux de 1 à 5%, en poids du poids total de la composition.

Le copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide  
15 acrylique compris dans la composition selon l'invention correspond en général à la formule I suivante :

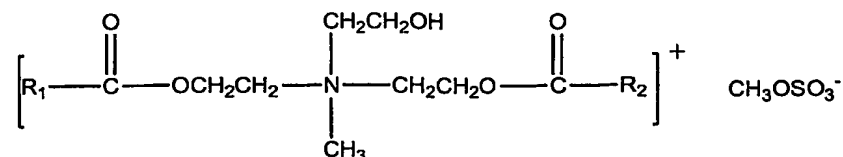


20 dans laquelle x est compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 100, et y et z sont compris indépendamment entre 0 et 1000, de préférence entre 0 et 100.

Avantageusement, le copolymère quaternisé est un polyquaternium, par exemple un polyquaternium 22 (nom CTFA).

25 Le copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique représente de préférence de 0,1 à 1,5%, mieux de 0,5 à 1%, en poids du poids total de la composition.

Le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate compris dans la composition selon l'invention correspond en général à la formule II suivante :



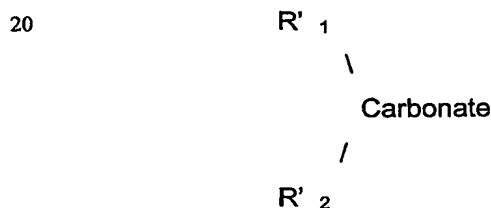
dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupes alkyles ou alcényles en C<sub>n</sub>, où n est compris entre 1 et 100, de préférence entre 6 et 20.

5 Les groupes alkyles utilisables pour R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent être des chaînes caproyle, caprylyle, capryle, lauryle, myristyle, cétyle, stéaryle, arachidyle ou béhényle. Les groupes alcényles utilisables pour R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent être des chaînes caproléyle, laurooléyle, myristoléyle, palmitoléyle, oléyle, linoléyle, linolényle, arachidonyle ou érucyle.

10 Avantageusement, les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un groupe alkyle dérivé de l'huile de noix de coco, en particulier une chaîne lauryle. Ainsi, le di-alkyl ester utilisé de préférence est un dicocoyle ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate.

15 Le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate représente de préférence de 0,1 à 5%, mieux de 0,5 à 2%, en poids du poids total de la composition.

Le di-alkyl carbonate compris dans la composition selon l'invention correspond généralement à la formule III suivante :



25

dans laquelle R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> sont des groupes alkyles ou alcényles en C<sub>n</sub>, linéaires ou ramifiés, où n est compris entre 1 et 100, de préférence entre 6 et 20.

30 Les groupes alkyles utilisables pour R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> peuvent être des chaînes caproyle, caprilyle, capryle, lauryle, myristyle, cétyle, stéaryle, arachidyle ou béhényle. Les groupes alcényles utilisables pour R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub>

peuvent être des chaînes caproléyle, lauroléyle, myristoléyle, palmitoléyle, oléyle, linoléyle, linolényle, arachidonyle ou érucyle.

Avantageusement, les groupes  $R_1'$  et  $R_2'$  représentent une chaîne caprilyle, le di-alkyl carbonate utilisé étant ainsi le di-caprilyl carbonate.

5 Le di-alkyl carbonate représente de préférence de 0,02 à 2,5%, mieux de 0,1 à 1%, en poids du poids total de la composition.

Ainsi, la composition selon l'invention peut contenir de 0,32 à 19% en poids, et préférentiellement de 2,1 à 9% en poids du complexe associatif quaternaire formé par les quatre composés identifiés ci-dessus.

10 Outre les quatre composés décrits précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un agent alcalin, au moins un précurseur de colorants et au moins un composé oxydant.

15 Le ou les agents alcalins présents dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi l'aminométhylpropanol, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et leurs mélanges.

20 Le ou les agents alcalins représentent de préférence de 1 à 30%, mieux de 1 à 4%, en poids du poids total de la composition. En particulier, la composition selon l'invention comprend avantageusement entre 1 et 4% en poids d'ammoniaque.

25 Le ou les précurseurs de colorants d'oxydation présents dans la composition selon l'invention sont généralement des composés aromatiques tels que les diamines aromatiques, les aminophénols ou les phénols. Ils peuvent être choisis parmi les bases et les coupleurs.

30 Les bases ou intermédiaires primaires peuvent être des amines aromatiques, des diaminophénols ou des aminophénols dont les groupes  $NH_2$  et OH sont en position ortho ou para les uns par rapport aux autres. On peut citer notamment la para-phénylène diamine (pPD), l'ortho-aminophénol (oAP), le para-méthylamino phénol (pMAP), le para-amino phénol (pAP), la para-toluyène diamine (pTD) et la N phényl paraphénylène diamine (NpPD).

35 Les coupleurs ou modificateurs peuvent être des méta-diamines, des méta-aminophénols, des polyphénols ou des naphthols. On peut citer notamment le méta-aminophénol (mPD), le résorcinol (R), le 1-naphtol

(1-N), la méta-phénylène diamine (mPD), le para-amino ortho-crésol (pAOC), le 1-5 dihydroxynaphtalène (1-5 DHN) et/ou le 2-7 dihydroxynaphtalène (2-7 DHN).

Le ou les précurseurs de colorants représentent de préférence de  
5 0,5 à 10%, mieux de 1 à 2,5%, en poids du poids de la composition.

La composition selon l'invention comprend enfin au moins un composé oxydant. Un composé oxydant particulièrement préféré est le peroxyde d'hydrogène.

Avantageusement, le ou les composés oxydants sont introduits  
10 dans la composition selon l'invention sous la forme d'une solution, à une teneur de préférence comprise entre 1,5 et 12%, mieux entre 6 et 9%, en poids du poids de la solution. Dans ce cas, la solution représente de préférence 50% en poids du poids total de la composition. Ainsi, la  
15 teneur en composés oxydants dans la composition selon l'invention est comprise de préférence entre 0,75 et 6%, mieux entre 3 et 4,5%, en poids du poids total de la composition.

Le pH de la composition est compris de préférence entre 7 et 11, mieux entre 8,5 et 10,5.

Ainsi, de manière avantageuse, la composition selon la présente  
20 invention comprend :

- entre 0,1 et 10% en poids d'hydrolysate de protéine, de préférence d'hydrolysate de séricine,
- entre 0,1 et 1,5% en poids de copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- 25 - entre 0,1 et 5% en poids de di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,
- entre 0,02 et 2,5% en poids de di-alkyl carbonate,
- entre 0,75 et 6% en poids d'au moins un composé oxydant,
- entre 0,5 et 10% en poids d'au moins un précurseur de  
30 colorants, et
- une quantité suffisante d'au moins un agent alcalin pour atteindre un pH compris entre 7 et 11, de préférence entre 8,5 et 10,5.

Mieux, la composition selon la présente invention comprend :

- entre 1 et 5% en poids d'hydrolysate de protéine, de préférence  
35 d'hydrolysate de séricine,

- entre 0,5 et 1% en poids de copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,

- entre 0,5 et 2% en poids de di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,

5       

- entre 0,1 et 1% en poids de di-alkyl carbonate,

- entre 3 et 4,5% en poids d'au moins un composé oxydant,

- entre 1 et 2,5% en poids d'au moins un précurseur de colorants,

et

10       

- une quantité suffisante d'au moins un agent alcalin pour atteindre un pH compris entre 7 et 11, de préférence entre 8,5 et 10,5.

La composition selon l'invention peut en outre contenir différents adjuvants usuels des colorations d'oxydation. Ces adjuvants peuvent être des acides gras, naturels ou synthétiques, des alcools gras, naturels ou synthétiques, oxyéthylénés ou polyglycérolisés, des huiles minérales ou végétales, des agents anti-oxydants, des séquestrants et des parfums.

15       Les acides gras utilisables comme adjuvants dans la composition selon l'invention, comportent généralement de 10 à 18 atomes de carbone, et représentent de préférence de 1 à 20%, mieux de 5 à 15%, en poids du poids total de la composition.

20       Les alcools gras utilisables comme adjuvants dans la composition selon l'invention, peuvent être choisis parmi l'alcool oléique, l'alcool laurique, l'alcool myristique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le ceteareth 33 et leurs mélanges. Ils représentent de préférence de 1 à 25%, mieux de 5 à 20%, en poids du poids total de la composition.

25       Comme huile utilisable comme adjuvant dans la composition selon l'invention, on peut citer l'huile de Coprah.

Comme agent anti-oxydant utilisable comme adjuvant dans la composition selon l'invention, on peut citer le métabisulfite de sodium et le 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

30       La composition selon l'invention se présente généralement sous la forme d'une crème ou d'un gel, de préférence sous la forme d'une crème.

35       La composition objet de la présente invention peut être fabriquée par mélange, d'une manière connue de l'homme du métier, des différents constituants qu'elle comprend.



L'invention a encore pour objet un complexe associatif quaternaire pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant :

- un hydrolysate de protéine, de préférence un hydrolysate de sérine,
- 5       - un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate, et
- un di-alkyl carbonate.

10       L'invention a également pour objet une base, se présentant sous la forme d'un gel ou d'une crème, pour la fabrication d'une composition telle que définie précédemment, qui comprend :

- un hydrolysate de protéine, de préférence un hydrolysate de sérine,
- un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et
- 15       d'acide acrylique,
- un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,
- un di-alkyl carbonate,
- au moins un précurseur de colorants, et
- au moins un agent alcalin.

20       L'invention a également pour objet une solution pour la fabrication d'une composition telle que définie précédemment, qui comprend au moins un composé oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

Avantageusement, le ou les composés oxydants sont présents dans la solution, à une teneur de préférence comprise entre 1,5 et 12%,

25       mieux entre 6 et 9%, en poids du poids de la solution.

L'invention a également pour objet un procédé pour révéler la coloration d'une base telle que définie précédemment, qui comprend l'étape de mélange de la base définie précédemment avec la solution définie précédemment, de préférence dans un rapport 1/1 en poids.

30       L'invention a enfin pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques, de préférence de cheveux, qui comprend les étapes suivantes :

- application sur lesdites fibres de la composition selon l'invention, pendant une durée permettant d'obtenir la

coloration recherchée, en général pendant 10 à 45 minutes, de préférence de l'ordre de 30 minutes.

- rinçage et séchage des fibres.

La composition selon l'invention permet de colorer les cheveux avec une couverture et une solidité supérieure à celles des compositions communément utilisées. Les colorations couvrent parfaitement et uniformément les cheveux, sans surcharge sur les zones sensibilisées, et montrent une stabilité aux shampooings nettement améliorée. Les nuances conservent leur éclat et les reflets, plus intenses le jour de la coloration, ne perdent pas leur luminosité au fur et à mesure des shampooings.

Une hypothèse pouvant être formulée, sans pour autant que le déposant y soit lié, est que le complexe formé améliore la pénétration et la fixation des colorants dans la fibre. De plus, du fait de leur caractère cationique, les composés rentrant dans la composition selon l'invention présentent une forte affinité pour la kératine et forment à la surface de la fibre un film qui aurait un rôle protecteur et réparateur pendant la réaction oxydative.

Protégés par la composition selon l'invention, les cheveux gardent après la coloration un toucher doux et soyeux. Ils conservent la souplesse, la résistance, l'élasticité et la brillance d'un cheveu sain et naturel.

Les propriétés hydratantes et apaisantes des fractions peptidiques du complexe présentent également l'avantage de limiter de façon significative la diversité et l'intensité des réactions d'inconfort cutané qui accompagnent généralement l'application des produits de coloration d'oxydation.

L'invention sera mieux comprise par les exemples suivants non limitatifs.

30

**EXEMPLE 1 : Préparation d'une crème de coloration permanente de nuance châtain.**

On formule une composition de coloration selon l'invention à partir d'une base et d'une solution comprenant un composé oxydant.

35

La formule de la base est la suivante, en grammes :

|    |                                                                            |         |
|----|----------------------------------------------------------------------------|---------|
|    | - Alcool cétyl stéarylique                                                 | 9       |
|    | - Alcool cétéarylique/Cetareth 33                                          | 11,5    |
| 5  | - Acide oléique                                                            | 5       |
|    | - Huile de Coprah                                                          | 1,5     |
|    | - Métabisulfite de sodium                                                  | 0,6     |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique                                        | 1       |
|    | - Hydrolysate de séricine                                                  | 3       |
| 10 | (SETAKOL, commercialisé par la société PENTAPHARM)                         |         |
|    | - Di n-octyl carbonate                                                     | 1       |
|    | - Di-cocoyléthyl Hydroxyéthylmonium Méthylsulfate                          | 1,5     |
|    | (DEHYQUART L80, commercialisé par la société COGNIS)                       |         |
|    | - Copolymère acrylique/chlorure de diméthyl diallyl ammonium               | 1,5     |
| 15 | (MERQUAT 280 (polyquaternium 22) commercialisé par la société ONDEO NALCO) |         |
|    | - Ammoniaque                                                               | 12      |
|    | - Méta-phénylène diamine                                                   | 0,04    |
|    | - Résorcinol                                                               | 0,6     |
| 20 | - Para-phénylène diamine                                                   | 0,5     |
|    | - Para-amino phénol                                                        | 0,07    |
|    | - Méta-amino phénol                                                        | 0,09    |
|    | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone                                           | 0,1     |
|    | - Parfum                                                                   | 0,4     |
| 25 | - Eau déminéralisée                                                        | qsp 100 |

Au moment de l'emploi, cette base est diluée avec 100g d'eau oxygénée à 20 volumes (c'est-à-dire à 6% en poids de peroxyde d'hydrogène), pour donner une composition colorante selon l'invention, qui est alors appliquée pendant 30 minutes sur les cheveux.

**EXEMPLE 2 : Préparation d'une crème de coloration permanente de nuance Blond.**

- 5            On formule une composition de coloration selon l'invention à partir d'une base et d'une solution comprenant un composé oxydant.  
La formule de la base est la suivante, en grammes :

|    |                                                                                                                                            |      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|    | - Alcool cétyl stéarylique                                                                                                                 | 9    |
| 10 | - Alcool cétéarylique /Cetareth 33                                                                                                         | 11,5 |
|    | - Acide oléique                                                                                                                            | 5    |
|    | - Huile de Coprah                                                                                                                          | 1,5  |
|    | - Métabisulfite de sodium                                                                                                                  | 0,6  |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique                                                                                                        | 1    |
| 15 | - Hydrolysate de séricine<br>(SETAKOL, commercialisé par la société PENTAPHARM)                                                            | 3    |
|    | - Di n-octyl carbonate                                                                                                                     | 1    |
|    | - Di-cocoyléthyl Hydroxyéthylmonium Méthylsulfate<br>(DEHYQUART L80 commercialisé par la société COGNIS)                                   | 1,5  |
| 20 | - Copolymère acrylique/chlorure de diméthyl diallyl ammonium<br>(MERQUAT 280 (polyquaternium 22) commercialisé par la société ONDEO NALCO) | 1,5  |
|    | - Ammoniaque                                                                                                                               | 12   |
|    | - Résorcinol                                                                                                                               | 0,2  |
| 25 | - Para-phénylène diamine                                                                                                                   | 0,15 |
|    | - Para-amino phénol                                                                                                                        | 0,18 |
|    | - Méta-amino phénol                                                                                                                        | 0,08 |
|    | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone                                                                                                           | 0,1  |
|    | - Ortho-aminophénol                                                                                                                        | 0,03 |
| 30 | - NNB HE para phénylène diamine sulfate                                                                                                    | 0,1  |
|    | - Parfum                                                                                                                                   | 0,4  |

- Eau déminéralisée

qsp 100

Au moment de l'emploi, cette base est diluée avec 100g d'eau oxygénée à 20 volumes, pour donner une composition colorante selon l'invention, qui est alors appliquée pendant 30 minutes sur les cheveux.

**EXEMPLE 3 : Résistance aux shampooings de la coloration selon l'invention**

La résistance de la coloration aux shampooings est quantifiée par la mesure de la variation de la couleur générée par six shampooings successifs sur des coupons de laine ayant subi une coloration (nuance châtain clair) à l'aide :

- d'une composition selon l'invention renfermant un complexe associatif quaternaire, ou
- d'une composition ne renfermant pas de complexe associatif quaternaire (c'est à dire ne renfermant aucun des 4 constituants du complexe associatif quaternaire), ou
- d'une composition renfermant une association binaire d'actifs A, ou
- d'une composition renfermant une association binaire d'actifs B.

Chaque composition est formulée à partir d'une base colorante et d'une solution comprenant un composé oxydant.

Les formulations des 4 bases colorantes utilisées sont les suivantes :

**Base colorante selon l'invention avec complexe associatif quaternaire**

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| - Alcool cétyl stéarylique         | 9    |
| - Alcool cétéarylique/Cetearéth 33 | 11,5 |
| - Acide oléique                    | 5    |
| - Huile de Coprah                  | 1,5  |

|    |                                                                                                                                               |         |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|    | - Métabisulfite de sodium                                                                                                                     | 0,6     |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique                                                                                                           | 1       |
|    | - Hydrolysate de séricine<br>(SETAKOL commercialisé par la société PENTAPHARM)                                                                | 3       |
| 5  | - Di n-octyl carbonate                                                                                                                        | 1       |
|    | - Di-cocoyléthyl Hydroxyéthylmonium Méthylsulfate<br>(DEHYQUART L80 commercialisé par la société COGNIS)                                      | 1,5     |
|    | - Copolymère acrylique/chlorure de diméthyl diallyl ammonium<br>(MERQUAT 280 (polyquaternium 22) commercialisé par la société<br>ONDEO NALCO) | 1,5     |
| 10 | - Ammoniaque                                                                                                                                  | 12      |
|    | - Méta-phénylène diamine                                                                                                                      | 0,035   |
|    | - Résorcinol                                                                                                                                  | 0,5     |
|    | - Para-phénylène diamine                                                                                                                      | 0,4     |
| 15 | - Para-amino phénol                                                                                                                           | 0,05    |
|    | - Méta-amino phénol                                                                                                                           | 0,07    |
|    | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone                                                                                                              | 0,1     |
|    | - Parfum                                                                                                                                      | 0,4     |
|    | - Eau déminéralisée                                                                                                                           | qsp 100 |

20

**Base colorante sans complexe associatif quaternaire**

|    |                                     |       |
|----|-------------------------------------|-------|
|    | - Alcool cétyl stéarylique          | 9     |
|    | - Alcool cétéarylique/Ceteareth 33  | 11,5  |
| 25 | - Acide oléique                     | 5     |
|    | - Huile de Coprah                   | 1,5   |
|    | - Métabisulfite de sodium           | 0,6   |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique | 1     |
|    | - Ammoniaque                        | 12    |
| 30 | - Méta-phénylène diamine            | 0,035 |
|    | - Résorcinol                        | 0,5   |
|    | - Para-phénylène diamine            | 0,4   |
|    | - Para-amino phénol                 | 0,05  |
|    | - Méta-amino phénol                 | 0,07  |
| 35 | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone    | 0,1   |

|                     |         |
|---------------------|---------|
| - Parfum            | 0,4     |
| - Eau déminéralisée | qsp 100 |

**Base colorante avec association binaire A**

|    |                                                                            |         |
|----|----------------------------------------------------------------------------|---------|
| 5  | - Alcool cétyl stéarylique                                                 | 9       |
|    | - Alcool cétéarylique/Cetareth 33                                          | 11,5    |
|    | - Acide oléique                                                            | 5       |
|    | - Huile de Coprah                                                          | 1,5     |
| 10 | - Métabisulfite de sodium                                                  | 0,6     |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique                                        | 1       |
|    | - Hydrolysate de séricine                                                  | 3       |
|    | (SETAKOL commercialisé par la société PENTAPHARM)                          |         |
|    | - Copolymère acrylique/chlorure de diméthyl diallyl ammonium               | 1,5     |
| 15 | (MERQUAT 280 (polyquaternium 22) commercialisé par la société ONDEO NALCO) |         |
|    | - Ammoniaque                                                               | 12      |
|    | - Méta-phénylène diamine                                                   | 0,035   |
|    | - Résorcinol                                                               | 0,5     |
| 20 | - Para-phénylène diamine                                                   | 0,4     |
|    | - Para-amino phénol                                                        | 0,05    |
|    | - Méta-amino phénol                                                        | 0,07    |
|    | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone                                           | 0,1     |
|    | - Parfum                                                                   | 0,4     |
| 25 | - Eau déminéralisée                                                        | qsp 100 |

**Base colorante avec association binaire B**

|    |                                     |      |
|----|-------------------------------------|------|
|    | - Alcool cétyl stéarylique          | 9    |
| 30 | - Alcool cétéarylique/Cetareth 33   | 11,5 |
|    | - Acide oléique                     | 5    |
|    | - Huile de Coprah                   | 1,5  |
|    | - Métabisulfite de sodium           | 0,6  |
|    | - Sel sodique de l'acide pentétique | 1    |
| 35 | - Di n-octyl carbonate              | 1    |

|    |                                                                                                          |         |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|    | - Di-cocoyléthyl Hydroxyéthylmonium Méthylsulfate<br>(DEHYQUART L80 commercialisé par la société COGNIS) | 1,5     |
|    | - Ammoniaque                                                                                             | 12      |
|    | - Méta-phénylène diamine                                                                                 | 0,035   |
| 5  | - Résorcinol                                                                                             | 0,5     |
|    | - Para-phénylène diamine                                                                                 | 0,4     |
|    | - Para-amino phénol                                                                                      | 0,05    |
|    | - Méta-amino phénol                                                                                      | 0,07    |
|    | - 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone                                                                         | 0,1     |
| 10 | - Parfum                                                                                                 | 0,4     |
|    | - Eau déminéralisée                                                                                      | qsp 100 |

Au moment de l'emploi, chacune de ces bases colorantes est diluée avec 100g d'eau oxygénée à 20 volumes, pour donner une composition colorante, qui est alors appliquée pendant 30 minutes sur les coupons de laine.

Les mesures, en espace couleur  $L^*a^*b^*$ , sont réalisées à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR 210.

La tenue de la couleur est quantifiée par la valeur de l'écart couleur  $\Delta E^*_{ab}$ , définie par l'équation suivante:  $\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ .

La diminution de la valeur  $\Delta E$  est proportionnelle à l'amélioration de la tenue de la couleur.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1.



Tableau 1

| COMPOSITION                          | $\Delta E$<br>après 6 shampoings |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Sans complexe associatif quaternaire | 12,81                            |
| Avec complexe associatif quaternaire | 5,61                             |
| Avec association binaire A           | 10,69                            |
| Avec association binaire B           | 10,4                             |

5       Après 6 shampoings, les tissus de laine colorés par la composition ne renfermant pas le complexe associatif quaternaire présentent une variation couleur de 12,81 contre 5,61 seulement pour les tissus colorés avec la composition selon l'invention renfermant le complexe.

10       La présence du complexe associatif quaternaire améliore donc la résistance de la coloration au lavage.

En comparaison, l'association binaire des constituants du complexe associatif quaternaire améliore la résistance de la couleur à l'élimination aux shampoings, mais de façon nettement moins marquée que dans le cas du complexe quaternaire.

15       Il y a donc une réelle synergie entre les quatre actifs qui composent le complexe associatif quaternaire selon l'invention.

#### **EXEMPLE 4** : Résistance à l'action des rayonnements ultraviolets

20

La résistance de la coloration aux rayonnements ultraviolets est quantifiée par la mesure de la variation de la couleur ( $\Delta E$ ) générée par l'exposition à une irradiation intense de coupons de laine ayant subi une coloration (nuance châtain clair) à l'aide :

- d'une composition selon l'invention renfermant un complexe associatif quaternaire, ou
  - d'une composition ne renfermant pas de complexe associatif quaternaire (c'est à dire ne renfermant aucun des 4 constituants du complexe associatif quaternaire), ou
  - d'une composition renfermant une association binaire d'actifs A, ou
  - d'une composition renfermant une association binaire d'actifs B.
- Les formulations de ces compositions sont identiques à celles des compositions de coloration utilisées dans l'exemple 3.
- Les mesures, en espace couleur  $L^*a^*b^*$  sont réalisées à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR 210.
- L'irradiation est réalisée à l'aide d'un appareil SUNTEST, les coupons de laine étant exposés à un rayonnement lumineux intense pendant 40 heures.
- Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2.

20

TABLEAU 2

| Composition                          | $\Delta E$<br>après 6 shampoings |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Sans complexe associatif quaternaire | 8,17                             |
| Avec complexe associatif quaternaire | 5,52                             |
| Avec association binaire A           | 8,01                             |
| Avec association binaire B           | 7,4                              |

La présence du complexe associatif quaternaire permet d'améliorer de façon importante la stabilité de la couleur sous une irradiation ultraviolette.

25

La synergie des quatre actifs est une nouvelle fois mise en évidence, la coloration présentant une meilleure stabilité en présence des quatre composants du complexe associatif quaternaire selon l'invention.

5

**EXEMPLE 5: Effet protecteur du complexe associatif quaternaire.**

L'effet protecteur du complexe associatif quaternaire est quantifié par la mesure des propriétés mécaniques (module d'élasticité à 5% d'allongement) des cheveux après coloration à l'aide :

- d'une composition selon l'invention renfermant un complexe associatif quaternaire, ou
- d'une composition selon l'invention ne renfermant pas un complexe associatif quaternaire (c'est à dire ne renfermant aucun des 4 constituants du complexe associatif quaternaire).

15

Les formulations de ces deux compositions sont identiques aux deux compositions correspondantes de l'exemple 3.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un DYNAMOMETRE LLOYD LRY relié à un ordinateur.

20

Le module d'élasticité d'une mèche est obtenu en mesurant la pente de la courbe force/allongement (en Newton/% allongement). Le rapport des deux modules mesurés en présence et en absence du complexe permet d'évaluer l'effet dudit complexe sur les propriétés mécaniques des cheveux.

25

Les résultats figurent dans le tableau 3.

30

35

**TABLEAU 3**

| Composition                             | Module d'élasticité<br>(Newton/5% allongement) | %<br>d'amélioration |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|
| Sans complexe<br>associatif quaternaire | 3,41                                           | 7                   |
| Avec complexe<br>associatif quaternaire | 3,19                                           |                     |

- 5 Les valeurs de module sont significativement différentes au risque 5%. Le complexe quaternaire permet d'améliorer de 7% les propriétés élastiques des cheveux après coloration avec la composition selon l'invention, ce qui montre les propriétés protectrices du complexe associatif quaternaire selon l'invention.

## REVENDECATIONS

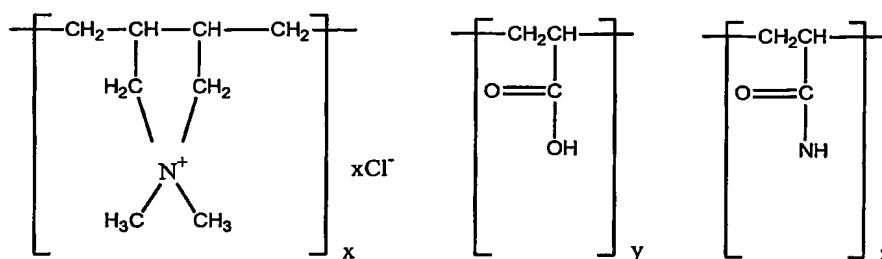
1. Composition pour la coloration permanente de fibres  
kératiniques, comprenant au moins un précurseur de colorants, au moins  
5 un agent alcalin et au moins un composé oxydant, caractérisée en ce  
qu'elle comprend en outre :

- un hydrolysate de protéine,
- un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide  
acrylique,
- 10 - un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate, et
- un di-alkyl carbonate.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que  
l'hydrolysate de protéine, le copolymère quaternisé de diméthylallyl  
ammonium et d'acide acrylique, le di-alkyl ester de N méthyl  
15 triéthanolamine méthylsulfate et le di-alkyl carbonate forment un  
complexe associatif quaternaire au sein de la composition.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée  
en ce que l'hydrolysate de protéine est un hydrolysate de séricine.

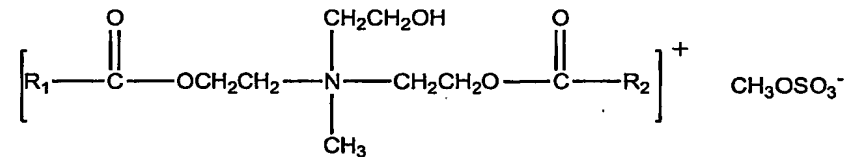
4. Composition selon l'une quelconque des revendications  
20 précédentes caractérisée en ce que le copolymère quaternisé de di-  
méthylallyl ammonium et d'acide acrylique répond à la formule I  
suivante :



25 où x est compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 100, et y et z  
sont compris indépendamment entre 0 et 1000, de préférence entre 0 et  
100.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique est un polyquaternium, de préférence un polyquaternium 22.

- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate répond à la formule II suivante :



10

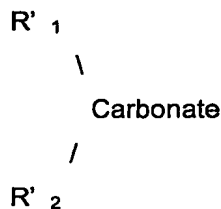
où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupes alkyles ou alcényles en C<sub>n</sub>, où n est compris entre 1 et 100, de préférence entre 6 et 20.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont choisis parmi les groupes caproyle, caprylyle, capryle, lauryle, myristyle, cétyle, stéaryle, arachidyle, béhényle, caproléyle, laurooléyle, myristoléyle, palmitoléyle, oléyle, linoléyle, linolényle, arachidonyle et érucyle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate est un dicocoyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que di-alkyl carbonate répond à la formule III suivante :

25



30

où R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> sont des groupes alkyles ou alcényles en C<sub>n</sub>, linaires ou ramifiés, où n est compris entre 1 et 100, de préférence entre 6 et 20.

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que les groupes R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> sont choisis parmi les groupes caproyle, caprilyle, capryle, lauryle, myristyle, cétyle, stéaryle, arachidyle, béhényle, caproléyle, laurooléyle, myristoléyle, palmitoléyle, oléyle, linoléyle, linolényle, arachidonyle et érucyle.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le di-alkyl carbonate est le di-caprilyl carbonate.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le ou les agents alcalins sont choisis parmi l'aminométhylpropanol, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'ammoniaque et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les précurseurs de colorants sont choisis parmi les diamines aromatiques, les aminophénols et les phénols.

15. Composition selon la revendication 14 caractérisée en ce que le ou les précurseurs de colorants sont choisis parmi la para-phénylène diamine (pPD), l'ortho-aminophénol (oAP), le para-méthylamino phénol (pMAP), le para-amino phénol (pAP), la para-toluyène diamine (pTD), la N phényl paraphénylène diamine (NpPD), le méta-aminophénol (mPD), le résorcinol (R), le 1-naphtol (1-N), la méta-phénylène diamine (mPD), le para-amino ortho-crésol (pAOC), le 1-5 dihydroxynaphtalène (1-5 DHN) et/ou le 2-7 dihydroxynaphtalène (2-7 DHN).

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pH est compris entre 7 et 11, de préférence entre 8,5 et 10,5.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'hydrolysate de protéine représente de 0,1 à 10%, de préférence de 1 à 5%, en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique représente de 0,1 à 1,5%, de préférence de 0,5 à 1%, en poids du poids total de la composition.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate représente de 0,1 à 5%, de préférence de 0,5 à 2%, en poids du poids total de la composition.

10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le di-alkyl carbonate représente de 0,02 à 2,5%, de préférence de 0,1 à 1%, en poids du poids total de la composition.

15 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés oxydants représentent de 0,75 à 6%, de préférence de 3 à 4,5%, en poids du poids total de la composition.

20 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les agents alcalins représentent de 1 à 30%, de préférence de 1 à 4%, en poids du poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les précurseurs de colorants représentent de 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 2,5%, en poids du poids total de la composition.

25 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- entre 0,1 et 10% en poids d'hydrolysate de protéine, de préférence d'hydrolysate de séricine,
- entre 0,1 et 1,5% en poids de copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- 30 - entre 0,1 et 5% en poids de di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,
- entre 0,02 et 2,5% en poids de di-alkyl carbonate,
- entre 0,75 et 6% en poids d'au moins un composé oxydant,



- entre 0,5 et 10% en poids d'au moins un précurseur de colorants, et
- une quantité suffisante d'au moins un agent alcalin pour atteindre un pH compris entre 7 et 11, de préférence entre 8,5 et 10,5.

5        25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- entre 1 et 5% en poids d'hydrolysate de protéine, de préférence d'hydrolysate de séricine,
- 10        - entre 0,5 et 1% en poids de copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- entre 0,5 et 2% en poids de di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,
- entre 0,1 et 1% en poids de di-alkyl carbonate,
- entre 3 et 4,5% en poids d'au moins un composé oxydant,
- 15        - entre 1 et 2,5% en poids d'au moins un précurseur de colorants, et
- une quantité suffisante d'au moins un agent alcalin pour atteindre un pH compris entre 7 et 11, de préférence entre 8,5 et 10,5.

20        26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend des adjuvants choisis parmi les acides gras, naturels ou synthétiques, les alcools gras, naturels ou synthétiques, oxyéthylénés ou polyglycérolés, les huiles minérales ou végétales, les agents anti-oxydants, les séquestrants et les parfums.

25        27. Composition selon la revendication 26 caractérisée en ce que les acides gras représentent de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15%, en poids du poids total de la composition.

28. Composition selon la revendication 26 caractérisée en ce que les alcools gras représentent de 1 à 25%, de préférence de 5 à 20%, en poids du poids total de la composition.

30        29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une crème ou d'un gel, de préférence sous la forme d'une crème.

30. Complexe associatif quaternaire pour la coloration de fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un hydrolysate de protéine, de préférence un hydrolysate de séricine,
- un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- 5 - un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate et,
- un di-alkyl carbonate.

31. Base, se présentant sous la forme d'un gel ou d'une crème, pour la fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 10 - un hydrolysate de protéine, de préférence un hydrolysate de séricine,
- un copolymère quaternisé de di-méthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- un di-alkyl ester de N méthyl triéthanolamine méthylsulfate,
- 15 - un di-alkyl carbonate,
- au moins un précurseur de colorants et,
- au moins un agent alcalin.

32. Procédé pour révéler la coloration d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de mélange de la base définie à la revendication 31 avec une solution comprenant au moins un composé oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que le ou les composés oxydants représentent de 1,5 à 12 %, de préférence de 6 à 9 %, en poids du poids de ladite solution.

34. Procédé selon la revendication 32 ou 33 caractérisé en ce que ladite base et ladite solution sont mélangées dans un rapport 1/1 en poids.

35. Procédé de coloration de fibres kératiniques, de préférence de cheveux, comprenant les étapes suivantes :

- application sur lesdites fibres d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, pendant une durée permettant d'obtenir la coloration recherchée, de préférence pendant 10 à 45 minutes, mieux de l'ordre de 30 minutes,
- 35 - rinçage et séchage des fibres.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 A61K7/13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 A61K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                      | Relevant to claim No.                                                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | WO 01/97757 A (HENKEL ET AL.)<br>27 December 2001 (2001-12-27)<br>claims 1,9,14<br>page 19, line 1 - line 34<br>page 21, line 1 - page 22, line 2<br>page 24, line 12 - line 13                         | 1,30,31,<br>34,35                                                                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | WO 01/47480 A (HENKEL ET AL.)<br>5 July 2001 (2001-07-05)<br>claims 1,6,7<br>page 1, last line<br>page 2, line 5<br>page 3, line 25 - line 29<br>page 4, line 20 - line 21<br>page 5, line 21 - line 22 | 1,30,31,<br>34,35                                                                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | EP 0 821 935 A (WELLA)<br>4 February 1998 (1998-02-04)<br>claims 1,6,10                                                                                                                                 | 3,25,30,<br>31                                                                                                                 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| * Special categories of cited documents :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">29 June 2004</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">07/07/2004</div> |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                         | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">Alvarez Alvarez, C</div>                         |

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0197757                                | A | 27-12-2001          | DE 10030313 A1             | 03-01-2002          |
|                                           |   |                     | DE 10120304 A1             | 31-10-2002          |
|                                           |   |                     | AU 6395501 A               | 02-01-2002          |
|                                           |   |                     | AU 6605701 A               | 02-01-2002          |
|                                           |   |                     | AU 6753301 A               | 02-01-2002          |
|                                           |   |                     | AU 7567601 A               | 02-01-2002          |
|                                           |   |                     | AU 8573301 A               | 02-01-2002          |
|                                           |   |                     | WO 0197755 A2              | 27-12-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0197756 A2              | 27-12-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0197760 A1              | 27-12-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0197763 A2              | 27-12-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0197757 A2              | 27-12-2001          |
|                                           |   |                     | EP 1292263 A2              | 19-03-2003          |
|                                           |   |                     | EP 1292264 A2              | 19-03-2003          |
|                                           |   |                     | EP 1292265 A1              | 19-03-2003          |
|                                           |   |                     | EP 1292270 A1              | 19-03-2003          |
|                                           |   |                     | EP 1292266 A2              | 19-03-2003          |
|                                           |   |                     | JP 2003535876 T            | 02-12-2003          |
|                                           |   |                     | JP 2003535877 T            | 02-12-2003          |
|                                           |   |                     | JP 2003535878 T            | 02-12-2003          |
|                                           |   |                     | JP 2003535880 T            | 02-12-2003          |
|                                           |   |                     | US 2003167578 A1           | 11-09-2003          |
|                                           |   |                     | US 2003143167 A1           | 31-07-2003          |
|                                           |   |                     | US 2003113280 A1           | 19-06-2003          |
|                                           |   |                     | US 2003135936 A1           | 24-07-2003          |
| WO 0147480                                | A | 05-07-2001          | DE 19962877 A1             | 28-06-2001          |
|                                           |   |                     | AU 1864201 A               | 09-07-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0147480 A1              | 05-07-2001          |
|                                           |   |                     | EP 1244420 A1              | 02-10-2002          |
|                                           |   |                     | US 2002182164 A1           | 05-12-2002          |
| EP 0821935                                | A | 04-02-1998          | DE 19631035 C1             | 12-02-1998          |
|                                           |   |                     | BR 9704200 A               | 29-12-1998          |
|                                           |   |                     | EP 0821935 A2              | 04-02-1998          |
|                                           |   |                     | ES 2114843 T1              | 16-06-1998          |

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                 | no. des revendications visées |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A           | WO 01/97757 A (HENKEL ET AL.)<br>27 décembre 2001 (2001-12-27)<br>revendications 1,9,14<br>page 19, ligne 1 - ligne 34<br>page 21, ligne 1 - page 22, ligne 2<br>page 24, ligne 12 - ligne 13                                  | 1, 30, 31,<br>34, 35          |
| A           | WO 01/47480 A (HENKEL ET AL.)<br>5 juillet 2001 (2001-07-05)<br>revendications 1,6,7<br>page 1, dernière ligne<br>page 2, ligne 5<br>page 3, ligne 25 - ligne 29<br>page 4, ligne 20 - ligne 21<br>page 5, ligne 21 - ligne 22 | 1, 30, 31,<br>34, 35          |
| A           | EP 0 821 935 A (WELLA)<br>4 février 1998 (1998-02-04)<br>revendications 1,6,10                                                                                                                                                 | 3, 25, 30,<br>31              |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/07/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alvarez Alvarez, C

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |               | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|---------------|------------------------|
| WO 0197757                                      | A | 27-12-2001             | DE                                      | 10030313 A1   | 03-01-2002             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 10120304 A1   | 31-10-2002             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 6395501 A     | 02-01-2002             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 6605701 A     | 02-01-2002             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 6753301 A     | 02-01-2002             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 7567601 A     | 02-01-2002             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 8573301 A     | 02-01-2002             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0197755 A2    | 27-12-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0197756 A2    | 27-12-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0197760 A1    | 27-12-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0197763 A2    | 27-12-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0197757 A2    | 27-12-2001             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1292263 A2    | 19-03-2003             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1292264 A2    | 19-03-2003             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1292265 A1    | 19-03-2003             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1292270 A1    | 19-03-2003             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1292266 A2    | 19-03-2003             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 2003535876 T  | 02-12-2003             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 2003535877 T  | 02-12-2003             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 2003535878 T  | 02-12-2003             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 2003535880 T  | 02-12-2003             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 2003167578 A1 | 11-09-2003             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 2003143167 A1 | 31-07-2003             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 2003113280 A1 | 19-06-2003             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 2003135936 A1 | 24-07-2003             |
| WO 0147480                                      | A | 05-07-2001             | DE                                      | 19962877 A1   | 28-06-2001             |
|                                                 |   |                        | AU                                      | 1864201 A     | 09-07-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 0147480 A1    | 05-07-2001             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 1244420 A1    | 02-10-2002             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 2002182164 A1 | 05-12-2002             |
| EP 0821935                                      | A | 04-02-1998             | DE                                      | 19631035 C1   | 12-02-1998             |
|                                                 |   |                        | BR                                      | 9704200 A     | 29-12-1998             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 0821935 A2    | 04-02-1998             |
|                                                 |   |                        | ES                                      | 2114843 T1    | 16-06-1998             |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**